

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-109155**

(43)Date of publication of application : **20.04.2001**

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G08K 5/42

G08L 25/18

G03F 7/004

G03F 7/029

(21)Application number : **11-289728**

(71)Applicant : **JSR CORP**

(22)Date of filing : **12.10.1999**

(72)Inventor : **NUMATA ATSUSHI
KUSUMOTO SHIRO
KOBAYASHI HIDEKAZU**

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a radiation sensitive resin composition effectively sensitive to various radiations, having high sensitivity, also having satisfactory resolution and focus latitude in various patterns including dense lines, isolated lines and contact holes, particularly in a line pattern and capable of forming a minute pattern with low surface roughness.

SOLUTION: The radiation sensitive resin composition contains (A) an onium salt compound of an aromatic sulfonic acid consisting of a 2,4- difluorobenzenesulfonic acid anion, a 4-trifluoromethylbenzenesulfonic acid anion or a 2-trifluoromethylbenzenesulfonic acid anion and an onium cation of sulfur or iodine and (B) a copolymer typified by a 4-hydroxystyrene/4-t-butoxystyrene copolymer or a 4-hydroxystyrene/4-(1'-ethoxyethoxy)styrene copolymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PL-9121 6/15

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-109155

(P 2 0 0 1 - 1 0 9 1 5 5 A)

(43) 公開日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601 2H025
C08K 5/42		C08K 5/42	4J002
C08L 25/18		C08L 25/18	
G03F 7/004	503	G03F 7/004	503 A
7/029		7/029	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全23頁)			

(21) 出願番号 特願平11-289728

(22) 出願日 平成11年10月12日 (1999.10.12)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 沼田 淳

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 楠本 士朗

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100100985

弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

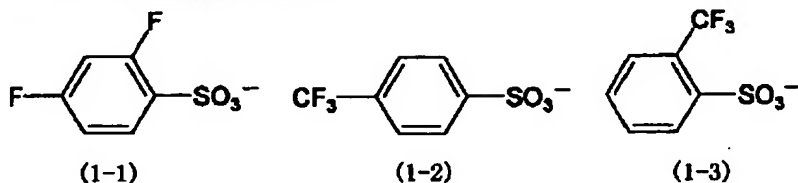
(57) 【要約】

【課題】 各種の放射線に有効に感応し、高感度であり、かつ密集ライン、孤立ライン、コンタクトホール等を含む種々のパターンで、とりわけライン系パターンにおいて、十分な解像度とフォーカス余裕度を有し、さらに膜面荒れの小さい微細パターンを形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供する。

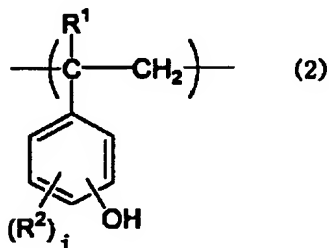
【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、4-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸アニオンまたは2-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸アニオンと硫黄またはヨウ素のオニウムカチオンとからなる芳香族スルホン酸オニウム塩化合物、および (B) 4-ヒドロキシスチレン/4-tert-ブトキシスチレン共重合体、4-ヒドロキシスチレン/4-(1'-エトキシエトキシ)スチレン共重合体等に代表される共重合体を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される芳香族スルホン酸オニウム塩化合物、並びに(B) 下記一般式(2)で表される繰返し単位と下記一般式(3)で表される繰返し単位とを有する共重合体(I) および/または下記一般式(2)で表される繰返し単位と下記一般式(4)で表される繰返し単位とを有する共重合体(II) を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成

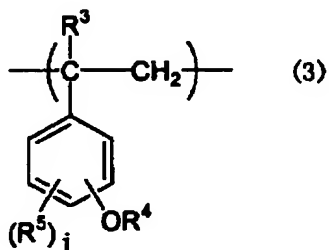


【化3】



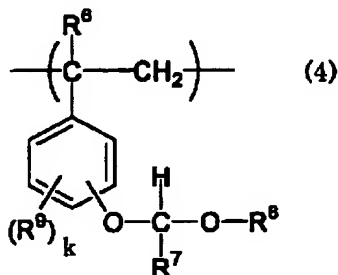
〔一般式(2)において、R¹ は水素原子またはメチル基を示し、R² はハロゲン原子または炭素数1～6の有機基を示し、i は0～3の整数である。〕

【化4】



〔一般式(3)において、R³ は水素原子またはメチル基を示し、R⁴ は炭素数4～10の3級アルキル基を示し、R⁵ はハロゲン原子または炭素数1～6の有機基を示し、j は0～3の整数である。〕

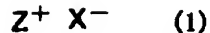
【化5】



〔一般式(4)において、R⁶ は水素原子またはメチル基を示し、R⁷ は水素原子または炭素数1～6の直鎖

物。

【化1】



〔一般式(1)において、Z⁺ は硫黄またはヨウ素のオニウムカチオンを示し、X⁻ は下記式(1-1)～(1-3)のいずれかのアニオンを示す。〕

【化2】

状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R⁸ は炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、R⁹ はハロゲン原子または炭素数1～6の有機基を示し、k は0～3の整数である。〕

【発明の詳細な説明】

20 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線の如き各種の放射線を用いる微細加工に適した化学増幅型レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、リソグラフィにおける加工サイズの微細化が進んでおり、近年では、0.5 μm以下の微細加工を安定して行なうことができるリソグラフィプロセスの開発が強く進められている。しかしながら、従来の可視光線(波長700～400 nm)や近紫外線(波長400～300 nm)を用いる方法では、このような微細パターンを高精度に形成することが困難であり、そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長(波長300 nm以下)の放射線を用いるリソグラフィプロセスが提案されている。このような短波長の放射線としては、例えば、KrFエキシマレーザー(波長248 nm)あるいはArFエキシマレーザー

(波長193 nm)等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を挙げることができる。そして、これらの短波長の放射線に対応する高解像度のレジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン(IBM)社により、「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良が精力的に進められている。化学増幅型レジストは、それに含有される感放射線性酸発生剤への放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト被膜中で化学変化(例えば、極性の変化、化学結合の分解、架橋反応等)を生起

させ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、レジストパターンを形成するものである。このような化学増幅型レジストにおいては、感放射線性酸発生剤がレジストとしての機能に大きな影響を及ぼすことが知られており、今日では、露光による酸発生の量子収率が高く、高感度であるなどの理由から、オニウム塩化合物が感放射線性酸発生剤として広く採用されている。このオニウム塩化合物は、オニウムカチオンとカウンターアニオンとで構成されており、その構造については既に幅広い検討がなされてきている。

【0003】また、従来の化学増幅型レジストに使用されている樹脂成分のうち、比較的良好なレジスト性能を示すものに、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基を α -ブチルエステル基や α -ブトキシカルボニル基で保護した樹脂（特公平2-27660号公報参照）、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をケタール基で保護した樹脂（特開平7-140666号公報参照）、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をエトキシエチル基やテトラヒドロピラニル基のようなアセタール基で保護した樹脂（特開平2-161436号公報および特開平5-249682号公報参照）、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基を α -ブトキシカルボニル基で保護した樹脂とアルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をアセタール基で保護した樹脂との組合せ（特開平8-15864号および特開平10-31309号公報参照）等が知られている。しかしながら、これらの化学増幅型レジストにはそれぞれ固有の問題があり、特に0.25 μ m以下の微細加工への実用化に際して種々の困難を伴うことが指摘されている。その第一の問題として、形成されたパターンの表面および側面の凹凸（即ち、膜面荒れ）が大きく、微細パターンの精密な線幅制御に支障をきたすことが挙げられる。また第二の問題として、密集ライン、孤立ライン、コンタクトホール等の種々のパターンで、とりわけライン系パターンにおいて、十分な高感度、解像度およびフォーカス余裕度が得られず、近年のメモリー回路やロジック回路、あるいはこの両者を混載した回路に対するニーズを満足させることができないことが挙げられる。さらに最近、ジ（4- α -ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロオクタ

ンスルホネート、ジ（4- α -ブチルフェニル）ヨードニウム2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート等のオニウム塩化合物と、4-ヒドロキシスチレン/スチレン/ α -ブチルアクリレート共重合体等のアルカリ可溶性樹脂とを含有するフォトレジスト組成物が良好な感度を示すことが開示されている（特開平11-167200公報参照）。しかしながら、該公開公報では、種々のパターン形態において、感度に加え、解像度、フォーカス余裕度、膜荒れ等の近年における大きな課題を含めて、オニウム塩化合物とアルカリ可溶性樹脂の構造との相関関係について十分検討されておらず、化学増幅型レジストとしての総合物性の面で、該フォトレジスト組成物は未だ満足できるとはいえない。

【0004】

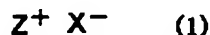
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線の如き各種の放射線に有効に感応し、高感度であり、かつ密集ライン、孤立ライン、コンタクトホール等を含む種々のパターンで、とりわけライン系パターンにおいて、十分な解像度とフォーカス余裕度を有し、さらに膜面荒れの小さい微細パターンを形成することができる感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(A)下記一般式(1)で表される芳香族スルホン酸オニウム塩化合物、並びに(B)下記一般式(2)で表される繰返し単位と下記一般式(3)で表される繰返し単位とを有する共重合体(I)および/または下記一般式(2)で表される繰返し単位と下記一般式(4)で表される繰返し単位とを有する共重合体(II)を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

【0006】

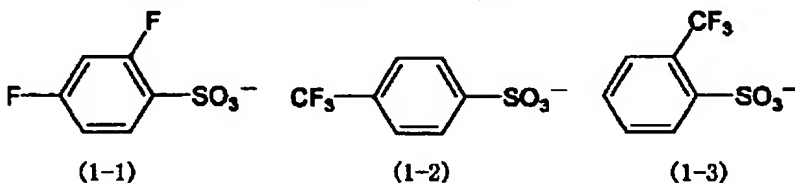
【化6】



【一般式(1)において、 Z^+ は硫黄またはヨウ素のオニウムカチオンを示し、 X^- は下記式(1-1)～(1-3)のいずれかのアニオンを示す。】

【0007】

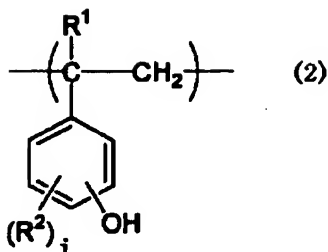
【化7】



【0008】

【化8】

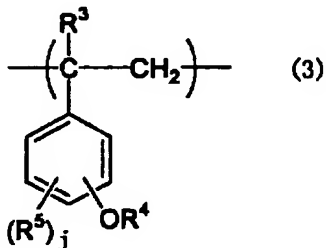
5



〔一般式(2)において、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 R^2 はハロゲン原子または炭素数1~6の有機基を示し、 i は0~3の整数である。〕

【0009】

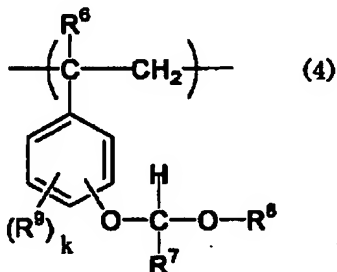
【化9】



〔一般式(3)において、 R^3 は水素原子またはメチル基を示し、 R^4 は炭素数4~10の3級アルキル基を示し、 R^5 はハロゲン原子または炭素数1~6の有機基を示し、 j は0~3の整数である。〕

【0010】

【化10】



〔一般式(4)において、 R^6 は水素原子またはメチル基を示し、 R^7 は水素原子または炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、 R^8 は炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、 R^9 はハロゲン原子または炭素数1~6の有機基を示し、 k は0~3の整数である。〕

【0011】により達成される。但し、一般式(2)~(4)における R^1 、 R^5 および R^9 の炭素数1~6の有機基は、一般式(3)における基 ---OR^4 および一般式(4)における基 $\text{---O---CH(R}^7\text{)---O---CH}_2\text{---R}^8$ を含まない。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

(A) 成分

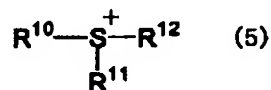
本発明における(A)成分は、前記一般式(1)で表される芳香族スルホン酸オニウム塩化合物(以下、「オニ

6

ウム塩化合物(A)」という。)からなり、本発明における感放射線性樹脂組成物において、感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤」と略記する。)として作用する成分である。一般式(1)において、 Z' の硫黄またはヨウ素のオニウムカチオンとしては、例えば、下記一般式(5)または一般式(6)で表されるものを挙げる事ができる。

【0013】

【化11】



〔一般式(5)において、 R^{10} ~ R^{12} は相互に独立に炭素数1~16(置換基の炭素数を含む。以下同様。)の置換もしくは非置換のアルキル基または炭素数6~22の置換もしくは非置換のアリール基を示し、かつ R^{10} ~ R^{12} の少なくとも1つが該アリール基であるか、あるいは R^{10} ~ R^{12} の少なくとも2つが相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成し、残りの R^{10} ~ R^{12} が該アルキル基または該アリール基であり、かつ式中に芳香族環を有する。〕

【0014】一般式(5)において、 R^{10} ~ R^{12} の少なくとも2つが相互に結合して式中の硫黄原子と共に形成した環は、芳香族環でも非芳香族環でもよく、また環構成原子として、該硫黄原子以外の異項原子(例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等)をさらに有することができる。但し、 R^{10} ~ R^{12} の少なくとも2つが相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成する場合は、式中に芳香族環を有することが必要である。

30 【0015】

【化12】



〔式(6)において、 R^{13} および R^{14} は相互に独立に炭素数6~22の置換もしくは非置換のアリール基を示すか、あるいは R^{13} と R^{14} とが相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成し、かつ式中に芳香族環を有する。〕

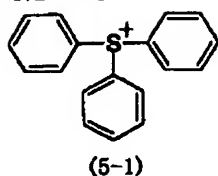
【0016】一般式(6)において、 R^{13} と R^{14} とが相互に結合して式中のヨウ素原子と共に形成した環は、芳香族環でも非芳香族環でもよく、また環構成原子として、該ヨウ素原子以外の異項原子(例えば、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等)をさらに有することができる。但し、 R^{13} と R^{14} とが相互に結合して式中のヨウ素原子と共に環を形成する場合は、式中に芳香族環を有することが必要である。

【0017】このような Z' の好ましい具体例としては、式(5-1)~(5-24)、式(6-1)~(6-10)で表されるものを挙げる事ができる。

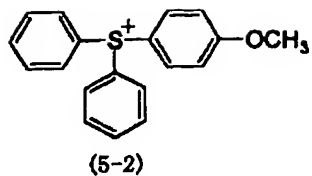
【0018】

50

【化 13】

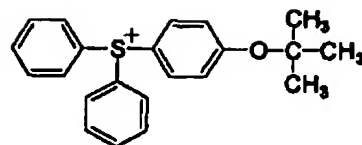
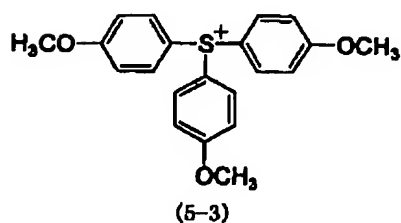


7

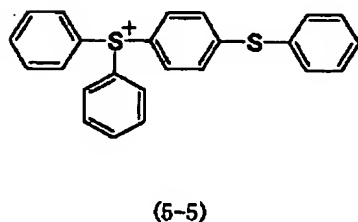


【0019】

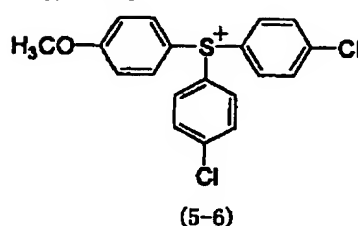
【化 14】



【0020】

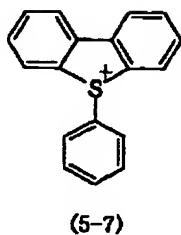


【化 15】



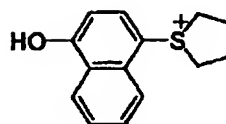
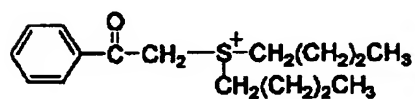
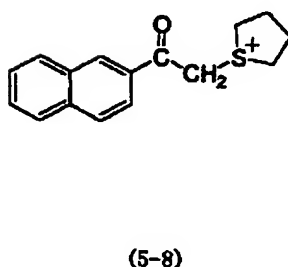
【0021】

【化 16】



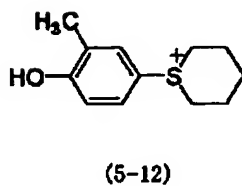
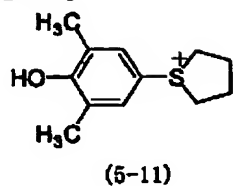
【0022】

【化 17】

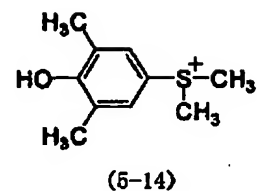
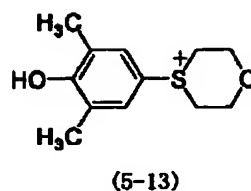


【0023】

【化 18】



40

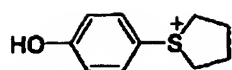


【0024】

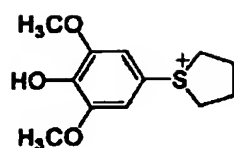
【化 19】

【0025】

【化 20】



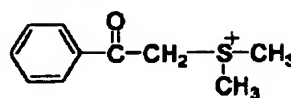
(5-15)



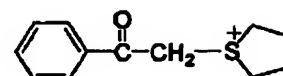
(5-16)

[0 0 2 7]

[化 2 2]



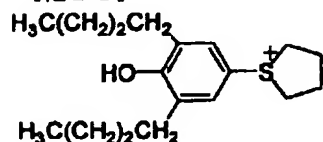
(5-19)



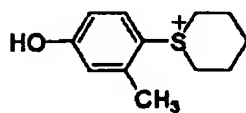
(5-20)

[0 0 2 6]

[化 2 1]



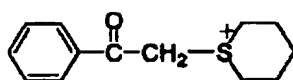
(5-17)



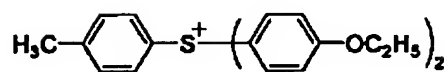
(5-18)

[0 0 2 8]

[化 2 3]



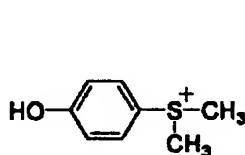
(5-21)



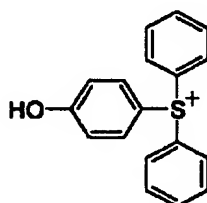
(5-22)

[0 0 2 9]

[化 2 4]



(5-23)

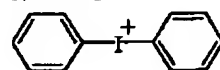


(5-24)

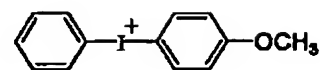
20

[0 0 3 0]

[化 2 5]



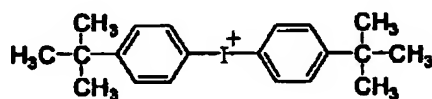
(6-1)



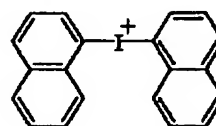
(6-2)

[0 0 3 1]

[化 2 6]

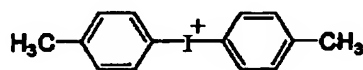


(6-3)



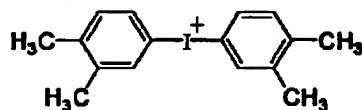
(6-4)

[0 0 3 2]



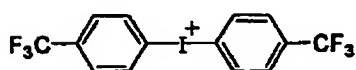
(6-5)

[化 2 7]



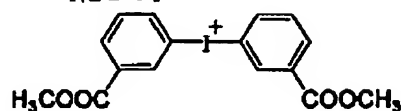
(6-6)

[0 0 3 3]



(6-7)

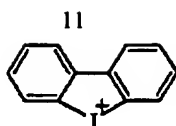
[化 2 8]



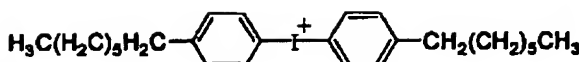
(6-8)

[0 0 3 4]

[化 2 9]



(6-9)



(6-10)

【0035】これらのZ'のうち、式(5-1)、式(5-2)、式(5-3)、式(5-4)、式(5-5)、式(5-24)、式(6-3)、式(6-4)等が好ましい。

【0036】オニウム塩化合物(A)は、例えば、対応するスルホン酸のナトリウム塩あるいはアンモニウム塩と、対応する塩化オニウム塩あるいは水酸化オニウム塩との常法の塩交換反応により合成することができる。

【0037】(B)成分

本発明における(B)成分は、前記一般式(2)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(2)」という。)と前記一般式(3)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(3)」という。)とを有する共重合体(I)および/または繰返し単位(2)と前記一般式(4)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(4)」という。)とを有する共重合体(II)からなる。

【0038】共重合体(I)および共重合体(II)の繰返し単位(2)、共重合体(I)の繰返し単位(3)並びに共重合体(II)の繰返し単位(4)において、R²、R³およびR⁴のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等を挙げることができる。また、R²、R³およびR⁴の炭素数1~6の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基等のアルコキシ基等を挙げることができる。共重合体(I)および共重合体(II)の繰返し単位(2)、共重合体(I)の繰返し単位(3)並びに共重合体(II)の繰返し単位(4)におけるR¹、R²およびR³としては、特に、メチル基が好ましい。また、共重合体(I)および共重合体(II)の繰返し単位(2)、共重合体(I)の繰返し単位(3)並びに共重合体(II)の繰返し単位(4)におけるi、jおよびkとしては、それぞれ0または1が好ましい。

【0039】共重合体(I)および共重合体(II)において、繰返し単位(2)を与える好ましい単量体としては、例えば、4-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-α-メチルスチレン、3-ヒドロキシ-α-メチルスチレン、2-ヒドロキシ-α-メチルスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシ-α-メチルスチレン等を挙げることができる。これらの単量体のうち、特に、4-ヒドロキシスチレン、

3-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシ-α-メチルスチレンが好ましい。前記繰返し単位(2)を与える単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0040】また、共重合体(I)において、繰返し単位(3)におけるR⁴の炭素数4~10の3級アルキル基としては、例えば、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチル-1-エチルプロピル基、1,1-ジメチルブチル基、1,1-ジメチルペンチル基、1-メチル-1-エチルペンチル基、1,1-ジメチルヘキシル基、1,1-ジメチルヘプチル基、1,1-ジメチルオクチル基等を挙げることができる。これらの3級アルキル基のうち、特に、t-ブチル基が好ましい。繰返し単位(3)における基-O-R⁴は、酸解離性を有するものである。

【0041】繰返し単位(3)を与える好ましい単量体としては、例えば、4-t-ブトキシスチレン、3-t-ブトキシスチレン、2-t-ブトキシスチレン、4-t-ブトキシ-α-メチルスチレン、3-t-ブトキシ-α-メチルスチレン、2-t-ブトキシ-α-メチルスチレン、3-メチル-4-t-ブトキシスチレン、3-メチル-4-t-ブトキシ-α-メチルスチレン、4-(1',1'-ジメチルプロポキシ)スチレン、4-(1',1'-ジメチルプロポキシ)-α-メチルスチレン等を挙げることができる。

【0042】これらの単量体のうち、4-t-ブトキシスチレン、3-t-ブトキシスチレン、4-t-ブトキシ-α-メチルスチレンがさらに好ましく、特に、4-t-ブトキシスチレンが好ましい。前記繰返し単位(3)を与える単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

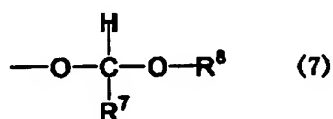
【0043】共重合体(I)において、繰返し単位(2)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、20~90モル%、好ましくは30~85モル%、さらに好ましくは40~80モル%である。この場合、繰返し単位(2)の含有率が20モル%未満では、レジストとしての感度が低下する傾向があり、一方90モル%を超えると、パターン形状が損なわれる傾向がある。また、繰返し単位(3)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~50モル%、好ましくは15~45モル%、さらに好ましくは15~40モル%である。この場合、繰返し単位(3)の含有率が10モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、微細パターンの接着性が低下する傾向がある。

【0044】次に、共重合体(II)において、繰返し単位(4)における R^7 および R^8 の炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を挙げることができる。繰返し単位(4)における R^7 としては、特に、水素原子、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基が好ましく、また R^8 としては、特に、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

【0045】繰返し単位(4)における下記一般式(7)で表されるアセタール基(以下、「アセタール基(7)」という。)は、酸解離性を有するものである。

【0046】

【化30】



〔一般式(7)において、 R^7 および R^8 は一般式(4)におけるそれぞれ R^7 および R^8 と同義である。〕

【0047】アセタール基(7)としては、例えば、メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、*n*-プロポキシメトキシ基、*i*-プロポキシメトキシ基、*n*-ブトキシメトキシ基、*t*-ブトキシメトキシ基、*n*-ペンチルオキシメトキシ基、*n*-ヘキシルオキシメトキシ基、シクロペンチルオキシメトキシ基、シクロヘキシルオキシメトキシ基、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-*n*-プロポキシエトキシ基、1-*i*-プロポキシエトキシ基、1-*n*-ブトキシエトキシ基、1-*t*-ブトキシエトキシ基、1-*n*-ペンチルオキシエトキシ基、1-*n*-ヘキシルオキシエトキシ基、1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、(シクロヘキシル)(メトキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(エトキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(*n*-プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(*i*-プロポキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(シクロヘキシルオキシ)メトキシ基等を挙げることができる。これらのアセタール基(7)のうち、特に、1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基が好ましい。

【0048】繰返し単位(4)を与える好ましい単量体としては、例えば、4-メトキシメトキシスチレン、3-メトキシメトキシスチレン、2-メトキシメトキシスチレン、3-メチル-4-メトキシメトキシスチレン、4-メトキシメトキシ- α -メチルスチレン、3-メトキシメトキシ- α -メチルスチレン、2-メトキシメト

キシ- α -メチルスチレン、3-メチル-4-メトキシメトキシ- α -メチルスチレン、4-エトキシメトキシスチレン、3-エトキシメトキシスチレン、2-エトキシメトキシスチレン、3-メチル-4-エトキシメトキシスチレン、4-エトキシメトキシ- α -メチルスチレン、3-エトキシメトキシ- α -メチルスチレン、2-エトキシメトキシ- α -メチルスチレン、3-メチル-4-エトキシメトキシ- α -メチルスチレン、4-シクロヘキシルオキシメトキシスチレン、4-シクロヘキシルオキシメトキシ- α -メチルスチレン、

【0049】4-(1'-メトキシエトキシ)スチレン、3-(1'-メトキシエトキシ)スチレン、2-(1'-メトキシエトキシ)スチレン、3-メチル-4-(1'-メトキシエトキシ)スチレン、4-(1'-メトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、3-(1'-メトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、2-(1'-メトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、3-メチル-4-(1'-メトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-エトキシエトキシ)スチレン、3-(1'-エトキシエトキシ)スチレン、2-(1'-エトキシエトキシ)スチレン、3-メチル-4-(1'-エトキシエトキシ)スチレン、4-(1'-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、3-(1'-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、2-(1'-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、3-メチル-4-(1'-エトキシエトキシ)- α -メチルスチレン、4-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)スチレン、4-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)- α -メチルスチレン等を挙げることができる。

【0050】これらの単量体のうち、4-(1'-メトキシエトキシ)スチレン、4-(1'-エトキシエトキシ)スチレン、4-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)スチレンがさらに好ましく、特に、4-(1'-エトキシエトキシ)スチレン、4-(1'-シクロヘキシルオキシエトキシ)スチレンが好ましい。

【0051】共重合体(II)において、繰返し単位

(2)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~95モル%、好ましくは40~95モル%、さらに好ましくは50~90モル%である。この場合、繰返し単位(2)の含有率が10モル%未満では、レジストとして基板との接着性が低下する傾向があり、一方95モル%を超えると、未露光部も溶解しやすくなり、レジストパターンの形成が困難となるか、あるいはパターン形状が損なわれる傾向がある。また、繰返し単位(4)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、5~70モル%、好ましくは5~60モル%、さらに好ましくは10~50モル%である。この場合、繰返し単位(4)の含有率が5モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方70モル%を超えると、耐熱性が低下する傾向がある。また、共重合体(II)は、場合

により、繰返し単位(3)をさらに有することもできる。その際の繰返し単位(3)と繰返し単位(4)の合計含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~70モル%、好ましくは15~60モル%、さらに好ましくは20~50モル%である。この場合、該合計含有率が10モル%未満では、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方70モル%を超えると、基板との接着性や耐熱性が低下する傾向がある。なお、共重合体(II)における繰返し単位(3)と繰返し単位(4)との含有比率は、特に限定されない。

【0052】共重合体(I)および共重合体(II)は、場合により、前記各繰返し単位以外の繰返し単位(以下、「他の繰返し単位」という。)をさらに有することもできる。他の繰返し単位を与える単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、2-メトキシスチレン、4-メトキシ- α -メチルスチレン、3-メトキシ- α -メチルスチレン、2-メトキシ- α -メチルスチレン、4-アセトキシスチレン、3-アセトキシスチレン、2-アセトキシスチレン、4-アセトキシ- α -メチルスチレン、3-アセトキシ- α -メチルスチレン、2-アセトキシ- α -メチルスチレン、3-メチル-4-アセトキシスチレン、3-メチル-4-アセトキシ- α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸類またはそれらの酸無水物類；前記不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、ベンジルエステル、イソブチルエステル、1-アダマンチルエステル、トリシクロデカニルエステル等のエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン等の不飽和ニトリル類；アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド等の不飽和アミド類；マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等の不飽和イミド類等の、重合性不飽和結合を1個有する単官能性単量体を挙げることができる。これらの他の単官能性単量体のうち、特に、スチレン、4-メトキシスチレン、4-アセトキシスチレン、イソブチルアクリレート、トリシクロデカニルアクリレート等が好ましい。前記他の単官能性単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0053】共重合体(I)および共重合体(II)において、他の単官能性単量体由来する繰返し単位の含有率は、繰返し単位(2)と繰返し単位(3)との合計、または繰返し単位(2)と繰返し単位(4)との合計に対して、通常、70モル%以下、好ましくは50モル%以下、さらに好ましくは40モル%以下である。

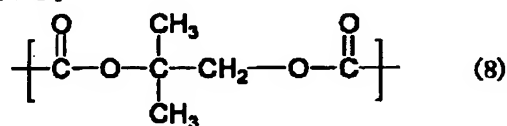
【0054】さらに、共重合体(I)および共重合体

(II)は、場合により、重合性不飽和結合を2個以上有する多官能性単量体を用いて、分岐構造を導入することもできる。このような多官能性単量体としては、例えば、特開平8-316888に記載されているような多官能性アクリレート類あるいは多官能性メタクリレート類や、ジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン等の多官能性芳香族ビニル化合物等を挙げることができる。前記多官能性単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

10 【0055】多官能性単量体として、例えば、1,1-ジメチルエチレングリコールのジアクリレートあるいはジメタクリレートを用いた場合、下記式(8)で表される酸解離性の分岐構造を共重合体(I)および共重合体(II)に導入することができる。

【0056】

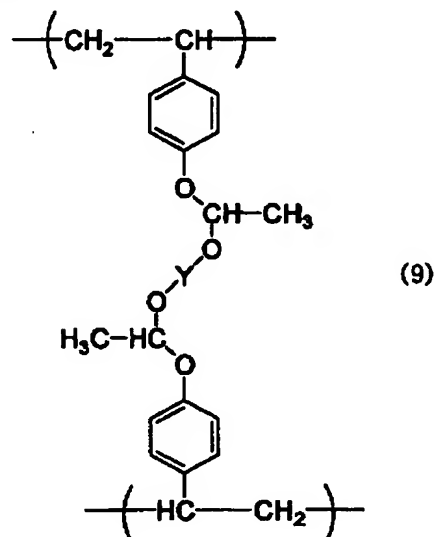
【化31】



20 【0057】また、共重合体(I)および共重合体(II)には、場合により、該共重合体中のフェノール性水酸基とジビニルエーテル化合物とを反応させることにより、アセタール性架橋基による分岐構造を導入することもできる。このような分岐構造を与えるジビニルエーテル化合物としては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサ-1,4-ジメタノールジビニルエーテル等を挙げることができる。前記アセタール性架橋基による分岐構造の具体例としては、下記式(9)で表される分岐構造を挙げることができ、該分岐構造も酸解離性を有するものである。

【0058】

【化32】



〔式(9)において、Yはエチレン基、ジエチレン基、1,4-シクロヘキシレン基等の2価の有機基を示す。〕

【0059】共重合体(I)および共重合体(II)において、多官能性単量体による分岐構造を含む繰返し単位および／またはアセタール性架橋基による分岐構造を含む繰返し単位の含有率は、繰返し単位(2)と繰返し単位(3)との合計、または繰返し単位(2)と繰返し単位(4)との合計に対して、10モル%以下であることが好ましい。

【0060】共重合体(I)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」という。)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)は、分岐構造をもたない場合、通常、1,000~100,000、好ましくは3,000~50,000、さらに好ましくは3,000~40,000である。この場合、共重合体(I)のMwが1,000未満であると、レジストとしての感度や耐熱性が低下する傾向があり、一方100,000を超えると、現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。また、分岐構造をもたない共重合体(I)において、MwとGPCによるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という)との比(Mw/Mn)は、通常、1.0~3.0、好ましくは1.0~2.5である。一方、分岐構造を有する場合、共重合体(I)のMwは、通常、5,000~500,000、好ましくは7,000~300,000、さらに好ましくは10,000~150,000である。この場合、共重合体(I)のMwが5,000未満であると、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方500,000を超えると、塗布性が悪化する傾向がある。また、分岐構造を有する共重合体(I)のMw/Mnは、通常、1.5~10.0、好ましくは2.0~5.0である。

【0061】共重合体(I)は、例えば、次の方法により製造することができる。

(イ)繰返し単位(2)に対応するヒドロキシルチレン類と繰返し単位(3)に対応するヒドロキシルチレン誘導体類とを、場合により他の単官能性単量体或多官能性単量体と共に、共重合する方法。

(ロ)繰返し単位(3)に対応するヒドロキシルチレン誘導体類を、場合により他の単官能性単量体或多官能性単量体と共に、(共)重合したのち、塩基性触媒を用いて、(共)重合体中の3級アルコキシル基を部分的に加水分解および／または加溶媒分解する方法。

(ハ)シリル基等の適当な保護基でフェノール性水酸基を保護したヒドロキシルチレン類と、繰返し単位(3)に対応するヒドロキシルチレン誘導体類とを、場合により他の単官能性単量体或多官能性単量体と共に、共重合したのち、保護基を選択的に脱離させる方法。

(二)前記(イ)~(ハ)の方法により得られた共重合

体(I)に、ジビニルエーテル化合物を用いてアセタール性架橋基による分岐構造を導入する方法。

前記(イ)の方法における共重合は、例えば、ラジカル重合開始剤等を適宜に選定し、塊状重合、溶液重合、沈澱重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により実施することができる。また、前記(ロ)および(ハ)の方法における(共)重合は、例えば、

(イ)の方法における共重合と同様の方法や、アニオン重合法等により実施することができる。

10 【0062】次に、共重合体(II)のMwは、分岐構造をもたない場合、通常、1,000~150,000、好ましくは3,000~100,000、さらに好ましくは3,000~50,000である。この場合、共重合体(II)のMwが1,000未満であると、レジストとしての感度や耐熱性が低下する傾向があり、一方150,000を超えると、現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。また、分岐構造をもたない共重合体(II)のMw/Mnは、通常、1.0~3.0、好ましくは1.0~2.5である。一方、分岐構造を有する場合、共重合体(II)のMwは、通常、8,000~500,000、好ましくは12,000~300,000、さらに好ましくは12,000~150,000である。この場合、共重合体(I)のMwが8,000未満であると、レジストとしての解像度が低下する傾向があり、一方500,000を超えると、塗布性が悪化する傾向がある。また、分岐構造を有する共重合体(II)のMw/Mnは、通常、1.5~10.0、好ましくは2.0~5.0である。

30 【0063】共重合体(II)は、例えば、次の方法により製造することができる。

(ホ)ヒドロキシルチレン類を、場合により他の単官能性単量体或多官能性単量体と共に、(共)重合したのち、(共)重合体中のフェノール性水酸基の水素原子の一部を、アセタール基(7)で置換する方法、

(ヘ)フェノール性水酸基の水素原子をアセタール基(7)で置換したヒドロキシルチレン誘導体類とヒドロキシルチレン類とを、場合により他の単官能性単量体或多官能性単量体と共に、共重合する方法等により製造することができる。前記(ホ)および

40 (ヘ)の方法における(共)重合は、例えば、前記(イ)の方法における共重合と同様の方法により実施することができる。また、共重合体(II)中のアセタール性架橋基による分岐構造は、前記(ホ)の方法におけるアセタール基(7)の導入に際して、例えば、適当量のジビニルエーテル化合物を同時に反応させることにより導入することができる。本発明において、共重合体(I)および共重合体(II)はそれぞれ、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

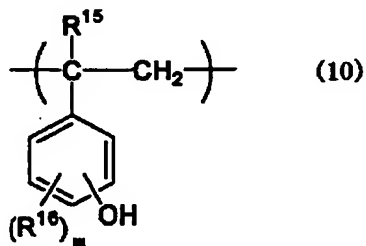
【0064】他の酸解離性基含有樹脂

50 本発明の感放射線性樹脂組成物は、共重合体(I)およ

び共重合体(11)以外の酸解離性基含有樹脂(以下、「他の酸解離性基含有樹脂」という。)を含有することができる。他の酸解離性基含有樹脂は、酸解離性基で保護されたアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、該酸解離性基が解離したときにアルカリ可溶性となる樹脂からなる。ここで言う「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、他の酸解離性基含有樹脂を含有する感光性樹脂組成物を用いて形成されるレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに該樹脂のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。他の酸解離性基含有樹脂としては、例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基等の酸性官能基を1種以上有するアルカリ可溶性樹脂、より具体的には、下記する一般式(10)～(13)で表される繰返し単位を1種以上有するアルカリ可溶性樹脂中の酸性官能基の水素原子を、酸の存在下で解離することができる1種以上の酸解離性基(以下、「酸解離性基(i)」という。)で置換した構造を有する、それ自体としてはアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂(以下、「樹脂(b)」という。)等を挙げることができる。但し、酸解離性基(i)は、ヒドロキシスチレン類あるいはヒドロキシ- α -メチルスチレン類の(共)重合体中のフェノール性水酸基の水素原子を置換する場合における3級アルキル基およびアセタール基(7)を含まない。

[0065]

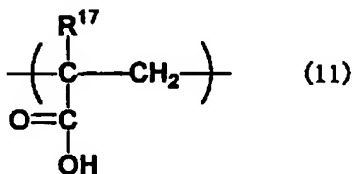
[化33]



[一般式(10)において、 R^{15} は水素原子またはメチル基を示し、各 R^{16} は相互に独立にハロゲン原子または炭素数1～6の1価の有機基を示し、 m は0～3の整数である。]

[0066]

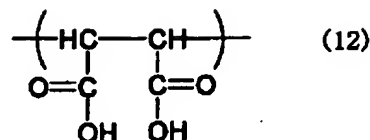
[化34]



[一般式(11)において、 R^{17} は水素原子またはメチル基を示す。]

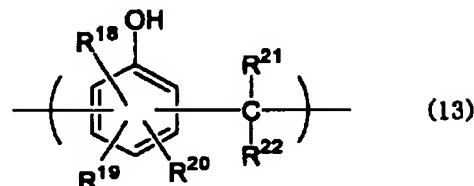
[0067]

[化35]



[0068]

[化36]



[一般式(13)において、 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{22}$ は相互に独立に水素原子または炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示す。]

[0069] 樹脂(b)における酸解離性基(i)としては、例えば、置換メチル基、1-置換エチル基、1-置換プロピル基、1-分岐アルキル基、シリル基、ゲルミル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、環式酸解離性基等を挙げることができる。前記置換メチル基としては、例えば、メトキシメチル基、メチルチオメチル基、エトキシメチル基、エチルチオメチル基、(2-メトキシエトキシ)メチル基、ベンジルオキシメチル基、ベンジルチオメチル基、フェナシル基、4-ブromoフェナシル基、4-メトキシフェナシル基、4-メチルチオフェナシル基、 α -メチルフェナシル基、シクロプロピルメチル基、ベンジル基、ジフェニルメチル基、トリフェニルメチル基、4-ブromoベンジル基、4-ニトロベンジル基、2-メトキシベンジル基、3-メトキシベンジル基、4-メトキシベンジル基、2-メチルチオベンジル基、3-メチルチオベンジル基、4-メチルチオベンジル基、4-エトキシベンジル基、4-エチルチオベンジル基、ピペロニル基、メトキシカルボニルメチル基、エトキシカルボニルメチル基、 n -プロポキシカルボニルメチル基、 i -プロポキシカルボニルメチル基、 n -ブトキシカルボニルメチル基、 t -ブトキシカルボニルメチル基等を挙げることができる。また、前記1-置換エチル基としては、例えば、1-メトキシエチル基、1-メチルチオエチル基、1,1-ジメトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エチルチオエチル基、1,1-ジエトキシエチル基、1- n -プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-シクロヘキシルチオエチル基、1-フェノキシエチル基、1-フェニルチオエチル基、1,1-ジフェノキシエチル基、1-ベンジルオキシエチル基、1-ベンジルチオエチル基、1-シクロプロピルエチル基、1-シクロヘキシルエチル基、1-フェニルエチル基、1,1-ジフ

エニルエチル基、1-メトキシカルボニルエチル基、1-エトキシカルボニルエチル基、1-n-プロポキシカルボニルエチル基、1-i-プロポキシカルボニルエチル基、1-n-ブトキシカルボニルエチル基、1-t-ブトキシカルボニルエチル基等を挙げることができる。また、前記1-分岐アルキル基としては、例えば、i-プロピル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1,1-ジメチルプロピル基、1-メチルブチル基、1,1-ジメチルブチル基等を挙げることができる。また、前記1-置換プロピル基としては、例えば、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基等を挙げることができる。

【0070】また、前記シリル基としては、例えば、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、メチルジエチルシリル基、トリエチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、メチルジ-i-プロピルシリル基、トリ-i-プロピルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、メチルジ-t-ブチルシリル基、トリ-t-ブチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、メチルジフェニルシリル基、トリフェニルシリル基等を挙げることができる。また、前記ゲルミル基としては、例えば、トリメチルゲルミル基、エチルジメチルゲルミル基、メチルジエチルゲルミル基、トリエチルゲルミル基、i-プロピルジメチルゲルミル基、メチルジ-i-プロピルゲルミル基、トリ-i-プロピルゲルミル基、t-ブチルジメチルゲルミル基、メチルジ-t-ブチルゲルミル基、トリ-t-ブチルゲルミル基、フェニルジメチルゲルミル基、メチルジフェニルゲルミル基、トリフェニルゲルミル基等を挙げることができる。また、前記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。また、前記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ヘプタノイル基、ヘキサノイル基、バレリル基、ピバロイル基、イソバレリル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、オキサリル基、マロニル基、スクシニル基、グルタリル基、アジポイル基、ピペロイル基、スベロイル基、アゼラオイル基、セバコイル基、アクリロイル基、プロピオロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、オレオイル基、マレオイル基、フマロイル基、メサコノイル基、カンホロイル基、ベンゾイル基、フタロイル基、イソフタロイル基、テレフタロイル基、ナフトイル基、トルオイル基、ヒドロアトロポイル基、アトロポイル基、シンナモイル基、フロイル基、テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基、p-トルエンシルホニル基、メシル基等を挙げることができる。さらに、前記環式酸解離性基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、4-メトキシシクロヘキシル基、テト

ラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロチオピラニル基、テトラヒドロチオフラニル基、3-プロモテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロピラニル基、4-メトキシテトラヒドロチオピラニル基、3-テトラヒドロチオフェン-1,1-ジオキシド基等を挙げることができる。

【0071】これらの酸解離性基のうち、メトキシメチル基、t-ブトキシカルボニルメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、t-ブチル基、1-エトキシプロピル基、トリメチルシリル基、t-ブトキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が好ましい。

【0072】樹脂(b)における酸解離性基(i)の導入率(樹脂(b)中の酸性官能基と酸解離性基(i)との合計数に対する酸解離性基(i)の数の割合)は、酸解離性基(i)や該基が導入されるアルカリ可溶性樹脂の種類により一概には規定できないが、好ましくは10~100%、さらに好ましくは15~100%である。

樹脂(b)のMwは、通常、1,000~150,000、好ましくは3,000~100,000である。また、樹脂(b)のMw/Mnは、通常、1.0~3.0、好ましくは1.0~2.5である。樹脂(b)は、例えば、予め製造したアルカリ可溶性樹脂に1種以上の酸解離性基(i)を導入する方法、酸解離性基(i)を有する1種以上の単量体を(共)重合する方法、酸解離性基(i)を有する1種以上の重縮合成分を(共)重縮合する方法等によって製造することができる。本発明において、樹脂(b)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0073】添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、酸発生剤(A)以外の酸発生剤(以下、「他の酸発生剤」という。)、酸拡散制御剤、界面活性剤、増感剤等の各種の添加剤を配合することができる。他の酸発生剤としては、①オニウム塩、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジアゾメタン化合物、⑥ジスルホニルメタン化合物等を挙げることができる。

【0074】これらの酸発生剤の例を以下に示す。

①オニウム塩：オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ビリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムピレンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムn-ドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-t

ーブチルフェニル) ヨードニウム p-トルエンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム 10-カンファースルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム *n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウム *n*-ドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウム *n*-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、

【0075】トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムピレンスルホネート、トリフェニルスルホニウム *n*-ドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム *n*-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムピレンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム *n*-ドデシルベンゼンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム p-トルエンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム 10-カンファースルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム *n*-オクタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウム p-トルエンスルホネート等を挙げることができる。

【0076】②スルホン化合物：スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等を挙げることができ

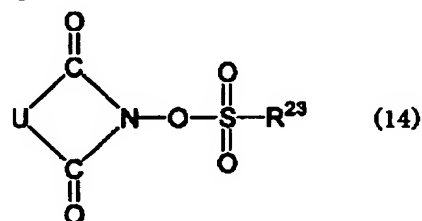
る。スルホン化合物の具体例としては、フェナシルフェニルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、4-トリスフェナシルスルホン等を挙げることができる。

③スルホン酸エステル化合物：スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、ピロガロールトリストリフルオロ-*n*-ブタンスルホネート、ピロガロールのメタンスルホン酸トリエステル、ニトロベンジル-9, 10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート、 α -メチロールベンゾイントシレート、 α -メチロールベンゾイン *n*-オクタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイントリフルオロメタンスルホネート、 α -メチロールベンゾイン *n*-ドデシルスルホネート等を挙げることができる。

④スルホンイミド化合物：スルホンイミド化合物としては、例えば、下記式(14)

【0077】

【化37】



(式中、Uはアルキレン基、アリーレン基、アルコキシレン基等の2価の基を示し、 R^{23} はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0078】スルホンイミド化合物の具体例としては、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ジフェニル

マレイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2M3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(p-トルエンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、

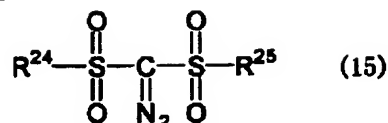
【0079】N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフ

30 ルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブチルスルホニルオキシ)-7-オキサピシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-5,6-オキシ-2,3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。

⑥ジアゾメタン化合物：ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式(15)

【0080】

【化38】



〔一般式(15)において、R²⁴およびR²⁵は相互に独立にアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕で表される化合物を挙げることができる。

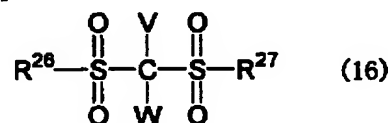
10 【0081】ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル・p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル・1-(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(3,3-ジメチル-1,5-ジオキサスピロ[5.5]ドデカン-8-スルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,4-ジオキサスピロ

20 [4.5]デカン-7-スルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

⑥ジスルホニルメタン化合物：ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式(16)

【0082】

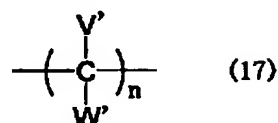
【化39】



【0083】〔一般式(16)において、R²⁶およびR²⁷は相互に独立に1価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、VおよびWは相互に独立にアリール基、水素原子、1価の直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素基またはヘテロ原子を有する1価の他の有機基を示し、かつVおよびWの少なくとも一方がアリール基であるか、あるいはVとWが相互に連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環または多環を形成しているか、あるいはVとWが相互に連結して下記式(17)

【0084】

【化40】



50 (但し、V'およびW'は相互に同一でも異なってもよく、かつ複数存在するV'およびW'はそれぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル

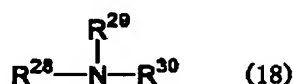
基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合したY'とW'が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、nは2～10の整数である。)で表される基を形成している。]

【0085】前記他の酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。他の酸発生剤の配合割合は、各酸発生剤の種類に応じて適宜選定されるが、酸発生剤(A)と他の酸発生剤との合計100重量部に対して、通常、95重量部以下、好ましくは90重量部以下である。この場合、他の酸発生剤の配合割合が95重量部を超えると、本発明における所期の効果が低下する傾向がある。

【0086】本発明においては、さらに、露光により酸発生剤(A)あるいは他の酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、樹脂組成物の貯蔵安定性が向上し、またレジストとして解像度が向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記式(18)

【0087】

【化41】



【0088】(式中、R²⁸、R²⁹およびR³⁰は相互に独立に水素原子、置換もしくは非置換のアルキル基、置換もしくは非置換のアリール基または置換もしくは非置換のアラルキル基を示す。)で表される化合物(以下、

「含窒素化合物(α)」という。)、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(β)」という。)、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物(以下、「含窒素化合物(γ)」という。)、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0089】含窒素化合物(α)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)

アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、1-ナフチルアミン等の芳香族アミン類；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類等を挙げることができる。含窒素化合物(β)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(3'-アミノフェニル)-2-(4'-アミノフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,4-ビス[1'-(4'-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン、1,3-ビス[1'-(4'-アミノフェニル)-1'-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化合物(γ)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0090】前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニル

ピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン等を挙げることができる。これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物(α)、含窒素化合物(β)、含窒素化合物(γ)、含窒素複素環化合物等が好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0091】酸拡散制御剤の配合量は、共重合体(I)および/または共重合体(II)と他の酸解離性基含有樹脂との合計100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満では、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0092】前記界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性、ストリーション、現像性等を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系あるいは両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤は、ノニオン系界面活性剤である。前記ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類等のほか、以下商品名で、KP(信越化学工業(株)製)、ポリフロー(共栄社化学(株)製)、エフトップ(トーケムプロダクツ(株)製)、メガファック(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラード(住友スリーエム(株)製)、アサヒガード、サーフロン(旭硝子(株)製)等の各シリーズを挙げることができる。前記界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。界面活性剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、界面活性剤の有効成分として、通常、2重量部以下である。

【0093】前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを酸発生剤(A)あるいは他の酸発生剤に伝達し、それにより酸の生成量を増加する作用を示すもので、感放射線性樹脂組成物のみかけの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤は、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ナフタレン類、ピアセチル、エオシン、ローズベンガル、ピレン類、アントラセン類、フェノチアジン類等である。前記増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増

感剤の配合量は、感放射線性樹脂組成物中の全樹脂成分100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。また、染料あるいは顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性を改善することができる。さらに、他の添加剤としては、アルカリ可溶性樹脂および/または酸解離性の保護基を有する低分子のアルカリ溶解性制御剤や、ハレーション防止剤、保存安定剤、消泡剤、形状改良剤等、具体的には4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等を挙げることができる。

【0094】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、固形分濃度が例えば2~50重量%となるように溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記溶剤としては、例えば、エーテル類、エステル類、エーテルエステル類、ケトン類、ケトンエステル類、アミド類、アミドエステル類、ラクタム類、ラクトン類、(ハロゲン化)炭化水素類等を挙げることができる。より具体的には、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、酢酸エステル類、ヒドロキシ酢酸エステル類、アルコキシ酢酸エステル類、アセト酢酸エステル類、ビルビン酸エステル類、プロピオン酸エステル類、乳酸エステル類、アルコキシプロピオン酸エステル類、酪酸エステル類、ケトン類、N,N-ジアルキルホルムアミド類、N,N-ジアルキルアセトアミド類、N-アルキルピロリドン類、 γ -ラクトン類、(ハロゲン化)脂肪酸炭化水素類、(ハロゲン化)芳香族炭化水素類等を挙げることができる。

【0095】このような溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、イソプロペニルアセ

テート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、ヒドロキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、イソプロペニルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸i-プロピル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メチルエチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、キシレン等を挙げることができる。これらの溶剤のうち、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸エステル類、3-アルコキシプロピオン酸エステル類、ケトン類等が好ましい。前記溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0096】さらに前記溶剤には、必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を1種以上添加することもできる。

【0097】レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する際には、前述のようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成したのち、加熱処理（以下、「PB」という。）を行い、次いで所定のマスクパターンを介して該レジスト被膜に露光する。その際に使用することができる放射線としては、水銀灯の輝線スペクトル（波長254nm）、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線等を使用することができるが、遠紫外線および荷電粒子線が好ましく、特に、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）および電子線が好ましい。また、放射線量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。露光後は、レジストの見掛けの感度を向上させるために、加熱処理

（以下、「PEB」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~150℃である。その後、アルカリ現像液で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、アルキルアミン類、アルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の1種以上を、通常、1~10重量%、好ましくは2~5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。特に好ましいアルカリ現像液は、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類の水溶液である。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。

【0098】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、MwとMnの測定および各レジストの評価は、下記の要領で行った。

MwおよびMn

東ソー（株）製GPCカラム（G2000H₈ 2本、G3000H₈ 1本、G4000H₈ 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするGPCにより測定した。

解像度（1L1S）

設計寸法0.20μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量で露光したときに解像されるライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の最小寸法を、解像度（1L1S）とした。

解像度（1L5S）

ラインパターンの設計寸法0.20μmの孤立ラインパターン（1L5S）について、最適露光量で露光したときに解像されるラインパターンの線幅が（設計寸法±10%）の範囲に入る解像度を、孤立パターン（1L5S）の解像度（1L5S）とした。

フォーカス余裕度（1L1S、1L5S）

設計寸法0.20μmのラインパターン（1L1Sまたは1L5S）について、各々の最適露光量において焦点深度を変え、パターンの線幅が（設計寸法±10%）の範囲に入る焦点深度の広さを各々パターンのフォーカス余裕度（DOF）とした。DOFの広いレジストほど

ロセスマージンが高くなり、実デバイス製造時の歩留まりが高くなるため好ましい。

膜面荒れ

設計寸法0.20 μm の孤立ラインパターン(1L5S)について、走査型電子顕微鏡によりパターンの断面寸法を測定して、図1に示すように、該断面寸法のうち、最小寸法を L_{in} 、最大寸法を L_{out} とし、($L_{out}-L_{in}$)を L_d として、 L_d の値により、下記基準で評価した。なお、図1における凹凸は実際より誇張されている。

$L_d < 0.01 \mu\text{m}$ 未満：良好

$L_d \geq 0.01 \mu\text{m}$ 以上：不良

【0099】共重合体(I)の合成

合成例1

4-ヒドロキシスチレン35g、4-*t*-ブトキシスチレン15gおよびアクリル酸*t*-ブチル5gをジオキサン55gに溶解し、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル10gを加えて、窒素ガスで30分間バブリングを行ったのち、バブリングを継続しつつ、60℃で7時間重合した。重合終了後、反応溶液を多量のヘキサン中に凝固させて、樹脂を回収した。その後、この樹脂をアセトンに溶解させたのち、再度ヘキサン中に凝固させる操作を数回繰り返して、未反応単量体を除去した。その後、この樹脂を50℃、減圧下で一晩乾燥して、白色の樹脂を得た。得られた樹脂は、 $^1\text{H-NMR}$ 分析の結果、4-ヒドロキシスチレンと4-*t*-ブトキシスチレンとアクリル酸*t*-ブチルとの共重合モル比がほぼ7:2:1の共重合体であり、 M_w が12,000、 M_w/M_n が1.7であった。この樹脂を、共重合体(I-1)とする。

【0100】合成例2

使用する単量体を、4-ヒドロキシスチレン30gおよび4-*t*-ブトキシスチレン20gに変えた以外は、合成例1と同様にして、白色の樹脂を得た。得られた樹脂は、 $^1\text{H-NMR}$ 分析の結果、4-ヒドロキシスチレンと4-*t*-ブトキシスチレンとの共重合モル比がほぼ7:3の共重合体であり、 M_w が13,000、 M_w/M_n が1.7であった。この樹脂を、共重合体(I-2)とする。

【0101】合成例3

使用する単量体を、4-ヒドロキシスチレン32g、4-*t*-ブトキシスチレン14gおよびスチレン4gに変えた以外は、合成例1と同様にして、白色の樹脂を得た。得られた樹脂は、 $^1\text{H-NMR}$ 分析の結果、4-ヒドロキシスチレンと4-*t*-ブトキシスチレンとスチレンとの共重合モル比がほぼ7:2:1の共重合体であり、 M_w が12,000、 M_w/M_n が1.8であった。この樹脂を、共重合体(I-3)とする。

【0102】合成例4

4-アセトキシスチレン95g、4-*t*-ブトキシスチ

レン30gおよび2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレート4gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル265gと混合して均一溶液とした。この溶液を窒素ガスにより30分間バブリングしたのち、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル9gおよび*t*-ドデシルメルカプタン6gを加えて、バブリングを継続しつつ、70℃で24時間重合した。重合終了後、反応溶液を多量のヘキサン中に凝固させて、樹脂を回収した。その後、この樹脂をアセトンに溶解させたのち、再度ヘキサン中に凝固させる操作を数回繰り返して、未反応単量体を除去した。その後、この樹脂を50℃減圧下で24時間乾燥して、白色の樹脂を得た。次いで、この樹脂50gを、メタノール500g、トリエチルアミン20gおよび水10gと混合して、加温下で還流させつつ、8時間加水分解反応を行った。その後、反応溶液を1重量%酢酸水溶液中に凝固させ、凝固した樹脂を水洗したのち、50℃減圧下で24時間乾燥して、白色の樹脂を得た。得られた樹脂は、 $^{13}\text{C-NMR}$ 測定および $^1\text{H-NMR}$ 測定の結果、4-ヒドロキシスチレンと4-*t*-ブトキシスチレンと2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールジアクリレートとの共重合モル比が7.3:2.4:0.3の共重合体であり、 M_w が38,000、 M_w/M_n が2.9であった。この樹脂を、共重合体(I-4)とする。

【0103】共重合体(II)の合成

合成例5

4-*t*-ブトキシスチレン176gを、テトラヒドロフラン500ミリリットル中、-78℃で、*s*-ブチルリチウムを触媒として、アニオン重合させた。重合終了後、反応溶液を多量のメタノール中に凝固させて、樹脂を回収した。次いで、この樹脂をジオキサン600gに溶解して、希塩酸を加え、70℃で6時間加水分解反応を行ったのち、反応生成物を多量の水中に凝固させて、白色の樹脂を得た。その後、この樹脂をアセトンに溶解させたのち、大量の水中に凝固させる操作を繰返して、未反応単量体を除去した。その後、この樹脂をろ過し、50℃減圧下で一晩乾燥して、白色の樹脂を得た。得られた樹脂は、 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析の結果、ポリ(4-*t*-ブトキシスチレン)中の*t*-ブチル基の一部のみが加水分解した構造を有し、4-*t*-ブトキシスチレンと4-ヒドロキシスチレンとの共重合モル比が15:85の共重合体であり、 M_w が10,400、 M_w/M_n が1.01であった。次いで、この共重合体26gを酢酸*n*-ブチル100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行ったのち、シクロヘキシルビニルエーテル5.5gを加え、触媒として

ートルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加して、バブリングを継続しつつ、室温で12時間反応させた。その後、反応溶液を大量の1重量%アンモニア水溶液中に凝固させ、凝固した共重合体をろ過したのち、50℃減圧下で一晩乾燥し

た。得られた共重合体は、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の15モル%が1-シクロヘキシルオキシエチル基で置換され、15モル%が t -ブチル基で置換された構造を有し、 M_w が12,000、 M_w/M_n が1.01であった。この共重合体を、共重合体(II-1)とする。

【0104】合成例6

M_w が12,000のポリ(4-ヒドロキシスチレン)24gを、ジオキサン100gに溶解して、窒素ガスにより30分間バブリングを行ったのち、エチルビニルエーテル6g、および触媒として p -トルエンスルホン酸ピリジニウム塩1gを添加し、バブリングを継続しつつ、室温で12時間反応させた。次いで、反応溶液を大量の1重量%アンモニア水溶液中に凝固させ、凝固した樹脂をろ過したのち、50℃減圧下で一晩乾燥した。得られた樹脂は、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の35モル%が1-エトキシエチル基で置換された構造を有し、 M_w が15,000、 M_w/M_n が1.6であ

【0105】樹脂(b)の合成

合成例7

4-アセトキシスチレン100g、 t -ブチルアクリレート25g、スチレン18g、アゾビスイソプロピロニトリル6gおよび t -ドデシルメルカプタン1gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル230gに溶解し、窒素雰囲気下、70℃で16時間重合した。重合終了後、反応溶液を大量のヘキサン中に凝固させて、樹脂を回収した。次いで、この樹脂に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル150gを加えたのち、メタノール300g、トリエチルアミン80gおよび水15gを加えて、沸点にて還流させつつ、8時間加水分解反応を行った。反応終了後、溶媒およびトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に凝固させ、凝固した樹脂をろ過して、50℃減圧下で一晩乾燥した。得られた樹脂は、 ^{13}C -NMR分析の結果、4-ヒドロキシスチレンと t -ブチ

ルアクリレートとスチレンとの共重合モル比が61:19:20であり、 M_w が11,500、 M_w/M_n が1.6であった。この樹脂を、樹脂(b-1)とする。

【0106】合成例8

M_w が12,000のポリ(4-ヒドロキシスチレン)12gおよびトリエチルアミン5gをジオキサン50gに溶解した溶液に、攪拌下で、ジ- t -ブチルカーボネート7gを加え、室温で6時間攪拌したのち、しゅう酸を加えて、トリエチルアミンを中和した。次いで、反応溶液を、大量の水中に凝固させ、凝固した樹脂を純水で数回洗浄して、ろ過したのち、50℃減圧下で一晩乾燥した。得られた樹脂は、 ^{13}C -NMR分析の結果、ポリ(4-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の30モル%が、 t -ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであり、 M_w が9,200、 M_w/M_n が1.8であった。この樹脂を、樹脂(b-2)とする。

【0107】

【実施例】実施例1~11および比較例1~3

表1(但し、部は重量に基づく。)に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2 μm のメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。次いで、各組成物溶液をシリコンウェハー上にスピコートしたのち、表2に示す条件でPBを行って、膜厚0.5 μm のレジスト被膜を形成した。次いで、実施例1~9および比較例1~3では、(株)ニコン製ステッパーNS R2205 EX12B(開口数0.55)を用い、また実施例10~11では、日立製作所(株)製直描用電子線描画装置HL700(加速電圧30KeV)を加速電圧50KeVに改良した装置を用いて、表2に示す条件で露光を行ったのち、表2に示す条件でPEBを行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で1分間、パドル法により現像したのち、純水で水洗し、乾燥して、レジストパターンを形成した。各レジストの評価結果を、表3に示す。

【0108】

【表1】

表 1

	酸発生剤 (部)	共重合体または樹脂 (b) (部)	酸拡散制御剤 (部)	溶 剤 (部)
実施例 1	A-1 (3)	I-1 (100)	C-1 (0.30)	D-1 (400) D-2 (200)
実施例 2	A-2 (3)	I-4 (100)	C-3 (0.20)	D-1 (400) D-3 (200)
実施例 3	A-3 (3)	I-3 (100)	C-1 (0.15) C-3 (0.10)	D-1 (200) D-3 (400)
実施例 4	A-4 (2)	I-2 (80) II-2 (20)	C-2 (0.10)	D-1 (800)
実施例 5	A-1 (2) a-1 (1)	I-1 (100)	C-2 (0.15) C-3 (0.10)	D-4 (800)
実施例 6	A-3 (2) a-2 (4)	I-3 (50) b-1 (50)	C-4 (0.10) C-5 (0.10)	D-3 (600)
実施例 7	A-2 (2) a-2 (5) a-3 (1)	I-4 (100)	C-4 (0.20)	D-1 (400) D-2 (200)
実施例 8	A-1 (2) a-4 (6)	II-1 (100)	C-3 (0.20)	D-3 (600)
実施例 9	A-2 (2)	II-2 (50) b-2 (50)	C-3 (0.20)	D-1 (200) D-3 (400)
実施例 10	A-3 (2) a-5 (2)	I-2 (100)	C-3 (0.20)	D-1 (100) D-2 (500)
実施例 11	A-4 (2) a-6 (2)	I-2 (100)	C-3 (0.20)	D-1 (100) D-2 (500)
比較例 1	a-1 (3)	II-1 (100)	C-1 (0.30)	D-3 (600)
比較例 2	a-3 (2) a-5 (2)	I-3 (100)	C-3 (0.20)	D-1 (400) D-4 (200)
比較例 3	a-4 (4)	b-2 (100)	C-2 (0.30)	D-1 (400) D-2 (200)

【 0 1 0 9 】

【表 2】

表 2

	P B		露光光源	PEB	
	温度 (°C)	時間 (秒)		温度 (°C)	時間 (秒)
実施例 1	140	60	KrF エキシマレーザー	140	60
実施例 2	130	60	KrF エキシマレーザー	140	60
実施例 3	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 4	90	90	KrF エキシマレーザー	100	90
実施例 5	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 6	120	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 7	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
実施例 8	90	90	KrF エキシマレーザー	110	90
実施例 9	100	90	KrF エキシマレーザー	100	90
実施例 10	130	60	電子線	130	60
実施例 11	130	60	電子線	130	60
比較例 1	100	90	KrF エキシマレーザー	100	90
比較例 2	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60
比較例 3	130	60	KrF エキシマレーザー	130	60

【 0 1 1 0 】

30 【表 3】

表 3

	感 度	解像度 (μm)		DOF (μm)		膜面荒れ
		1L1S	1L5S	1L1S	1L5S	
実施例 1	28 mJ/cm ²	0.18	0.15	1.0	0.8	良好
実施例 2	28 mJ/cm ²	0.18	0.15	1.0	0.8	良好
実施例 3	28 mJ/cm ²	0.18	0.15	1.0	0.8	良好
実施例 4	28 mJ/cm ²	0.18	0.15	1.0	0.8	良好
実施例 5	28 mJ/cm ²	0.17	0.15	1.4	0.8	良好
実施例 6	27 mJ/cm ²	0.17	0.15	1.4	0.8	良好
実施例 7	28 mJ/cm ²	0.17	0.15	1.4	0.8	良好
実施例 8	28 mJ/cm ²	0.18	0.15	1.0	0.8	良好
実施例 9	28 mJ/cm ²	0.18	0.15	1.0	0.8	良好
実施例 10	5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	0.17	0.16	—	—	良好
実施例 11	4 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	0.17	0.16	—	—	良好
比較例 1	28 mJ/cm ²	0.19	0.17	0.8	0.6	不良
比較例 2	33 mJ/cm ²	0.18	0.17	1.0	0.5	不良
比較例 3	96 mJ/cm ²	0.19	0.16	0.8	0.6	不良

【0111】各実施例および比較例において、酸発生剤 (A)、他の酸発生剤、酸拡散制御剤および溶剤は、下記のとおりである。

酸発生剤 (A)

A-1: ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート
 A-2: ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム 4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート
 A-3: ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム 2-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート
 A-4: トリフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート

【0112】他の酸発生剤

a-1: ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム *p*-トルエンスルホネート
 a-2: *N*- (トリフルオロメチルスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド
 a-3: ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム 10-カンファースルホネート

a-4: ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン
 a-5: トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

a-6: ビス (4-*t*-ブチルフェニル) ヨードニウム *N*-ナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート

酸拡散制御剤

C-1: トリ-*n*-オクチルアミン
 C-2: ジシクロヘキシルアミン
 C-3: *N*, *N*, *N*, *N*-テトラキス (2-ヒドロキシプロピル) エチレンジアミン
 C-4: 2-フェニルベンズイミダゾール
 C-5: 2-フェニルピリジン

溶剤

D-1: 乳酸エチル
 D-2: 3-エトキシプロピオン酸エチル
 D-3: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
 D-4: 2-ヘプタノン

【0113】

50 【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、各種

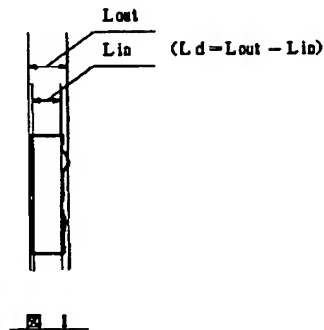
の放射線に有効に感応し、高感度であり、かつ密集ライン、孤立ライン、コンタクトホール等を含む種々のパターンで、とりわけライン系パターンにおいて、十分な解像度とフォーカス余裕度を有し、さらに膜面荒れの小さい微細パターンを形成することができる。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジ

ストとして、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイスの製造に極めて好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】孤立ラインパターンについて、膜面荒れの評価方法を説明する平断面図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 英一
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB16 AC01
AC04 AC05 AC06 AC08 AD03
BE07 BE10 CB16 FA12
4J002 BC111 BC121 EB106 EV296
FD156 GD00